Ueber die Constitution

der beiden isomeren Mononitroorcine.

Oxydationsprodukte von β-Amidoorcin.

Inaugural-Dissertation

zur

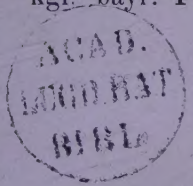
Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen



vorgelegt von

Wilhelm Meyer
aus Kaiserslautern.

Tag der mündlichen Prüfung: 12. November 1902.

Erlangen, 1903.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

87

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät in Erlangen.

Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.

Referent: Herr Prof. Dr. Otto Fischer.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Ueber die

Constitution der beiden isomeren Mononitroorcine.

Im Jahre 1875 hat Weselsky[1]) bei der Darstellung seiner Orcinfarbstoffe 2 isomere Nitroorcine gefunden, die er als α und β Verbindung unterschied und deren physikalische Eigenschaften und Bromprodukte er näher untersuchte. Ihre Konstitution aufzuklären, war damals noch nicht möglich. Seitdem aber durch die Arbeiten von F. Henrich die Konstitution von Mononitrosoorcin festgestellt ist, schienen diesbezügliche Arbeiten Aussicht auf Erfolg zu haben. Denn einer dieser Nitrokörper musste bei der Reduktion dasselbe Amidoorcin geben wie das Mononitrosoorcin. Die Versuche bestätigten dies in der That.

Da nach Weselskys Vorschrift, der ja nicht auf die Darstellung der Nitroorcine, sondern seiner Farbstoffe hinarbeitete, nur ca. 10% des angewendeten Orcins als Nitrokörper erhalten werden, die Hauptmenge teils in Orcirufin, teils in eine braune amorphe Masse übergeht, so galt es, eine Darstellungsmethode aufzufinden, wonach in der Hauptsache die Bildung der Nitrokörper sich vollzieht. Viele Versuche ergaben, dass bei Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure in genau molekularer Menge auf Orcinlösung die unten angegebene Vorschrift die besten Ausbeuten (ca. 45%) liefert.

Es muss in Verdünnung gearbeitet werden. Als zweckmässigstes Verdünnungsmittel erwies sich Aether. Bei Verwendung von Wasser oder Eisessig bilden sich

---

1) Berichte 7 p. 439.

harzige Produkte, aus denen nichts Krystallisierbares erhalten werden konnte.

Ferner trägt es wesentlich zur Vermehrung der Ausbeuten bei, die Salpetersäure in eiskalte Orcinlösung eintropfen zu lassen und dann auf dem Wasserbade einige Zeit zu erhitzen. In der Kälte findet die Nitrierung nur in untergeordnetem Masse statt.

Die Trennung beider Nitro-Körper geschieht nach dem von Weselsky angegebenen Verfahren und beruht darauf, dass der α Körper mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Beide Isomere erwiesen sich im Allgemeinen als identisch mit den von Weselsky beschriebenen Körpern. Die Schmelzpunkte jedoch wurden höher gefunden. Die α Verbindung schmilzt bei 127° unkorr. (Weselsky 120°), die β Verbindung bei 122° unkorr. (Weselsky 115°). Letztere krystallisiert aus Benzol in Krystallen, welche Krystallbenzol enthalten. Hervorzuheben ist ferner noch, dass der α Körper viel träger reagiert als der β Körper, ebenso, dass jener viel schwerer löslich ist in Wasser.

Zur Konstitutionsbestimmung wurden nun beide Nitroorcine zu Amidoorcinen reduziert. Im Gegensatz zu Nitrosoorcin, das schon bei verhältnismässig niederer Temperatur (ca. 40°) reduziert wird, muss bei beiden Nitroorcinen die Reduktionsflüssigkeit zum Sieden erhitzt werden. Ausserdem vollzieht sich die Reduktion beim α Nitroorcin viel schwerer als bei der β Verbindung.

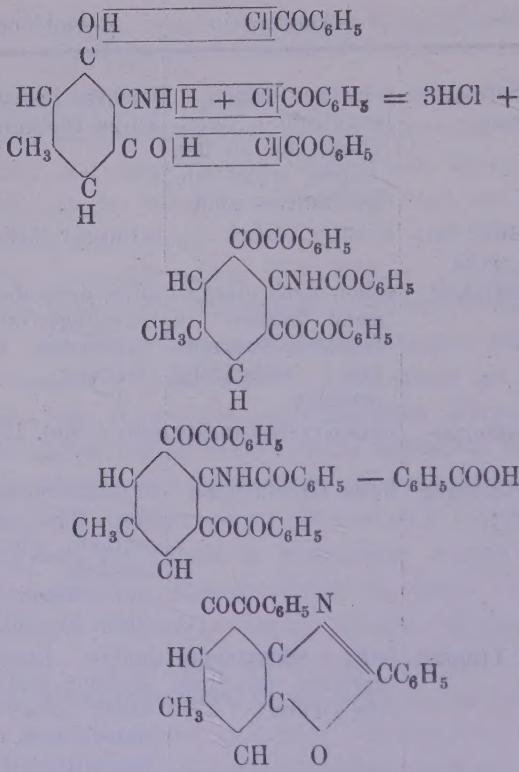
Die salzsaueren Salze beider Amidokörper unterscheiden sich durch die Löslichkeit in Salzsäure, ihre Luftbeständigkeit, den Krystallwassergehalt, die Krystallform und das Verhalten beim Versetzen ihrer wässerigen Lösungen mit Alkali oder Eisenchlorid.

Nachstehende Tabelle möge dies veranschaulichen.

	α-Amidoorcin	β-Amidoorcin
in conc. Salzsäure: daraus	schwerer löslich lange dünne Nädelchen, die an den Enden schief abgeschnitten sind	leichter löslich kurze Rhomben
in verdünnter Salzsäure (1 + 2)	leichter löslich	schwerer löslich
Luftbeständigkeit	schon nach eintägigem Stehen in feuchtem Zustande fast vollständig zersetzt	unter denselben Bedingungen nur eine schwache Grünfärbung
Krystallwassergehalt	ohne Krystallwasser	mit 2 Mol. H_2O
Eisenchloridlösung 1 Tropfen:	helle Gelbfärbung	Braungelbfärbung, die sich jedoch aufhellt, aber viel dunkler wie bei der α-Verbindung. Stich ins Rötliche.
weitere 3 Tropfen	helle Braungelbfärbung, mit Stich ins Grüne	dunkle Braunrotfärbung und Ausfallen eines Niederschlages, der in Salzsäure teilweise löslich ist.
Natronlauge (1 Tropfen)	Concentration langsame Oxydation: Verfärbung; nach einiger Zeit Bildung hellbrauner Schlieren; nach 5 Stunden gelbbraune Flüssigkeit	0,05 : 3 gr. sehr rasche Oxydation: sofort rotbraune Schlierenbildung; nach 5 Stunden violettrote Flüssigkeit.

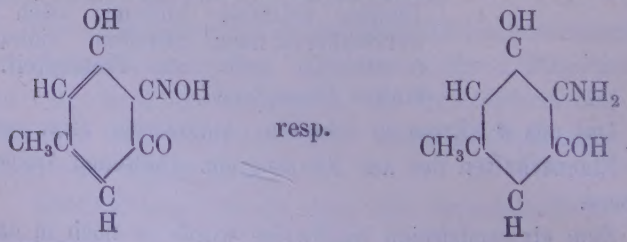
Das aus β Nitroorcin erhaltene Amidoorcin zeigt nun alle Eigenschaften des aus Nitrosoorcin erhaltenen Amidokörpers.

Zum einwandsfreien Nachweise wurde es noch in das Benzoylderivat übergeführt und dieses in das Oxazolderivat verwandelt.



Die erhaltenen Körper waren identisch mit den aus Amidoorcin[1]) dargestellten.

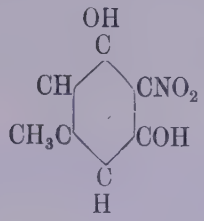
F. Henrich[2]) hat nun nachgewiesen, dass dem von ihm untersuchten Nitroso- und Amidoorcin die Formel



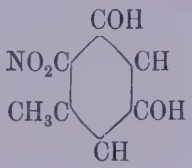
1) Monatshefte XIX p. 483.

2) Berichte 30 I. p. 1109.

zukommt. Aus β Nitroorcin wird nun derselbe Amidokörper erhalten, es muss also die Nitrogruppe dieselbe Stellung einnehmen



und α Nitroorcin kann nur die Formel



besitzen.

Versuche, die beiden Nitroorcine zu esterifizieren, waren resultatlos. Immer wieder wurden die Nitrokörper unverändert erhalten. Auffallend musste dieses Verhalten erscheinen beim Vergleiche mit Nitrosoorcin, das sehr leicht esterifiziert wird. Vielleicht sind die Nitrokörper weniger stark sauer wie Nitrosoorcin. Leider konnte eine Leitfähigkeitsbestimmung, welche diese Frage einwandsfrei entscheiden würde, noch nicht ausgeführt werden. Titrieren mit Lakmus führte nicht zum Ziele, da der Farbenumschlag durch die Dunkelfärbung der Lösung nicht zu erkennen war.

Es wurde ferner der Versuch gemacht, Nitro- und Nitrosoorcin gegenseitig in einander überzuführen und zwar in zweierlei Weise. Einerseits, indem man die Nitrogruppe zu einem Hydroxylaminderivat zu reduzieren und dieses durch Bichromat wieder zu oxydieren suchte

$$R\,NO_2 \rightarrow R\,NHOH \rightarrow R\,NO,$$

anderseits, indem man die Nitrosogruppe durch Oxydationsmittel in die Nitrogruppe zu verwandeln suchte. Keiner der Versuche hatte den gewünschten Erfolg.

Beim Nitrieren entstand jedoch aus beiden Nitroorcinen dasselbe Dinitroderivat, welches auch aus Nitrosoorcin erhalten wird.

Experimenteller Teil.

Darstellung von α- und β-Nitroorcin.

7 gr krystallisiertes Orcin werden in 250 gr Aether gelöst und die Lösung auf 0^0 abgekühlt. Dann werden 2,8 rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,515 also genau ein Molekül, allmählich unter Eiskühlung zu 30 gr Aether gegeben. Diese Mischung lässt man zu der Orcinlösung tropfen und zwar so, dass die Temperatur nicht über 0^0 steigt. Das Reaktionsgemisch bleibt dann 3 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Von etwa ausgeschiedenen, kleinen Krystallen von Orcinrufin wird abgegossen und die Flüssigkeit eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dann wird der Aether abdestilliert, der Rückstand mit 150 gr Wasser versetzt und durch die Flüssigkeit Wasserdampf geleitet. Derselbe nimmt den α Nitrokörper mit fort, der sich in langen, gelbroten Nadeln (0,5) im Kühlrohr absetzt. Das Destillat ist gelb gefärbt und enthält ca. 0,2 im Liter, welche durch Aussalzen und Ausäthern gewonnen werden können.

Nach Durchleiten des Wasserdampfes haben sich 0,4 eines braunschwarzen Oeles abgeschieden, das beim Erkalten erstarrt. Dasselbe zeigt die Farbenreaktion von Weselskys Farbstoff, herrührend von der salpetrigen Säure der konzentrierten Salpetersäure. Nach dem Erkalten wird der Kolbeninhalt filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingedampft. Daraus scheiden sich

nach eintägigem Stehen 3,5 bis 4 gr des β Nitroorcins aus, das aus Benzol umkrystallisiert wird. Diese Krystalle enthalten Krystallbenzol und müssen auf dem Wasserbade erwärmt werden, bis der Schmelzpunkt konstant ist.

Löslichkeitsverhältnisse der beiden Nitroorcine:

Lösungsmittel	α-Nitroorcin	β-Nitroorcin
Alkohol	schwer löslich	sofort löslich
Aether	schwer löslich	sofort löslich
Benzol	sofort löslich	schwerer löslich
in viel Wasser	schwer löslich	ziemlich leicht l.
Soda	sofort löslich unter CO_2	sofort löslich Entwickelung

Analyse des β Nitroorcins.

0,1620 Subst. liefern 0,2975 CO_2 und 0,0623 H_2O

0,1574 Subst. liefern 12,2 ccm N bei 20° t u. 736,5 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet:
C 50,09	49,7
H 4,31	4,1
N 8,58	8,3

Reduktion von α-Nitroorcin.

3 gr dieses Körpers werden mit einer Lösung von 18 gr Zinnchlorür in 40 cm^3 Salzsäure reduziert. Da der Nitrokörper nur sehr schwer in Substanz angegriffen wird, so wird er in absolutem Alkohol (30 gr) gelöst, diese Lösung allmählich zur heissen Reduktionsflüssigkeit gegeben und solange erhitzt, bis die nach jedem Eintragen rote Flüssigkeit rein gelb geworden ist. Dann wird mit viel Wasser verdünnt, mit H_2S vom Zinn befreit und die zinnfreie Lösung im Schwefelwasserstoffstrome bis zur Salzhaut eingedampft. Die nach dem Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden aus 10 Teilen konz. Salzsäure umkrystal-

lisiert. Sie werden dabei in bis zu 3 cm langen weissen Nadeln erhalten, welche bei 180° anfangen, sich dunkler zu färben und bei 250° unter teilweiser Schmelzung verkohlen. In feuchtem Zustande färben sie sich an der Luft sehr rasch dunkelgrün.

Eine oberflächliche Braunfärbung, die sehr bald durch die ganze Masse fortschreitet, tritt selbst bei der fast vollständig trocknen Substanz nach ca. eintägigem Stehen an der Luft ein. Sie kann dann beim Umkrystallisieren nicht mehr rein weiss erhalten werden. Ausserdem ist sie dann teilweise verharzt und zersetzt.

0,2000 Substanz liefern 0,3540 CO_2 und 0,1066 H_2O.

0,1675 Substanz liefern 12,3 cm³ N bei 20° t und 731 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
C	48,28	48,57
H	5,97	5,71
N	8,1	8,0

Reduktion von β-Nitroorcin.

3 gr dieses Körpers werden reduziert mit 18 gr Zinnchlorür in 40 cm³ konz. Salzsäure gelöst. Unter Erwärmen wird das sehr fein gepulverte Nitroorcin allmählich in diese Lösung eingetragen. Dann wird auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Flüssigkeit gelbbraun geworden ist. Nach einiger Zeit, sofort jedoch nach dem Impfen mit einem Krystall von Amidoorcin aus Nitrosoorcin, scheidet sich das Reduktionsprodukt in grünlich weissen Krystallen aus. Wie bereits oben ausgeführt, sind dieselben identisch mit dem aus Nitrosoorcin dargestellten Amidoorcin.

Versuche, α- und β-Nitroorcin zu esterifizieren,

waren erfolglos. Es wurde unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

0,5 Nitrokörper wurden mit 2 cm³ absolutem Methyl-

alkohol und 0,15 cm³ konz. Salzsäure versetzt und dieses Gemisch eine Viertelstunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt. Dann wurden 0,05 cm³ Salzsäure in 0,45 cm³ Methylalkohol gelöst zugegeben und noch eine halbe Stunde erwärmt. Die Schmelzpunkte der betreffenden Reaktionsprodukte waren dieselben wie die der Ausgangsmaterialien.

Versuch, β-Nitroorcin zu Nitrosoorcin zu reduzieren.

1 gr Chlorammonium und 2 gr Nitroorcin wurden in 30 gr Wasser gelöst und unter Eiskühlung allmählich 3 gr Zinkstaub eingetragen. Die Flüssigkeit wurde in Schwefelsäure filtriert und mit Bichromatlösung versetzt. Von einem entstandenen Niederschlag, der aber kein Nitrosoorcin war, wurde abfiltriert. Das Filtrat gab an Aether einen Körper ab, der bei 122° schmolz, also unverändertes oder zurückgebildetes Nitroorcin war.

Versuch, Nitrosoorcin zu Nitroorcin zu oxydieren.

Nitrosoorcin wurde in Natronlauge gelöst und Ferricyankalilösung im Ueberschuss zugegeben. Da in der Kälte keine Einwirkung wahrzunehmen war, wurde zum Sieden erhitzt und dann angesäuert. Ein Niederschlag fiel aus, S. P. 157°. Die Mutterlauge wurde mit Aether extrahiert. Auch hierbei wurde ein Körper vom S. P. 157° erhalten, also unverändertes Nitrosoorcin.

Nitrieren der Nitroorcine.

Es wurden je 0,2 Nitrokörper mit 2 gr verdünnter Salpetersäure (1 Teil Wasser und 2 Teile konz. Salpetersäure) übergossen. Beim β-Körper bildet sich das Dinitroderivat schon in der Kälte, beim α-Körper muss erwärmt werden. Es wurden bei beiden Versuchen Körper[1]) er-

1) Monatshefte XVIII 162.

halten, die bei 160° schmelzen und beim Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol dieselbe Krystallform zeigten.

Versuche, die beiden Amidoorcine in Chinone überzuführen.

Es wurde nach dem Verfahren gearbeitet, das Nietzki zur Benzochinondarstellung empfohlen hat.

Eine Mischung von 0,9 Base, 7,2 konz. Schwefelsäure und 27 gr Wasser fliesst tropfenweise unter Kühlung und beständigem Umschwenken in eine Lösung von 2 gr $K_2Cr_2O_7$ in 90 gr Wasser. In beiden Fällen tritt Dunkelfärbung ein. Aus den Reaktionsgemischen lassen sich jedoch durch Extraktion mit Aether oder durch Wasserdampfdestillation keine Körper von chinonartigem Charakter isolieren.

Ueber

Oxydationsprodukte von β-Amidoorcin.

A.

In alkalischer Lösung.

Bei seinen Arbeiten über Amidoorcin hat F. Henrich[1]) gefunden, dass eine alkalische Lösung von Amidoorcin sich sehr energisch durch den Luftsauerstoff unter Entwickelung von NH_3 oxydiert und dass dabei verschiedene Farbstoffe erhalten werden, die mit den Lackmusfarbstoffen sehr nahe in ihren äusseren Eigenschaften übereinstimmen. Werden auf 1 Mol. Amidoorcin in 2 Mol. Alkali zugesetzt, so entstehen vorzugsweise zwei Farbstoffe, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist. Bei Anwendung von 3 Mol. Alkali wird noch ein dritter Farbstoff gebildet, der durch Aether oder Benzol von den beiden anderen getrennt werden kann. Ergänzend möchte ich hinzufügen, dass ich auch bei Ausführung der Oxydation in einer alkalischen Lösung, die 2 Mol. Alkali enthielt, einen ätherlöslichen Farbstoff erhalten habe. Ferner hat der genannte Forscher bereits darauf hingewiesen, dass diese Farbkörper in naher Beziehung stehen zu denen, welche Liebermann[1]), dann Zulkowsky und Peters[2]) bei der Oxydation von Orcin mit Ammoniak in alkalischer Lösung erhielten.

Im allgemeinen sind nun diese Oxydationsprodukte von Amidoorcin schwache Basen und Säuren. Sie lösen

---

1) Monatshefte XIX 483.

1) Berichte 8 p. 1649.

2) Monatshefte XI 227.

sich in starken Säuren, leichter jedoch in Alkali. Mit Silber- und Bleisalzen etc. bilden sie unlösliche Niederschläge. Ferner geben sie gern kolloidale Lösungen. Wie ausgeprägt diese Eigenschaft ist, mag daraus hervorgehen, dass z. B. die Ag-Verbindung des alkohollöslichen Farbstoffes bei deren Analyse 32,1% Ag, also fast ein Drittel des Gewichtes, gefunden wurden, beim Absaugen und Auswaschen äusserst leicht durch das Filter geht.

Es wird Gegenstand vorliegender Arbeit sein, die bei der Darstellung der Farbstoffe aus Amidoorcin gemachten Beobachtungen mitzuteilen, ferner die analytischen Resultate, wie sich Henrich's Aether- und Alkohollösliches von den Farbstoffen Liebermann's und denen von Zulkowsky und Peters unterscheiden, hauptsächlich aber, in welcher Beziehung das Alkoholunlösliche zum Hauptbestandteil des Lakmus, dem Azolitmin, steht.

Nachstehend will ich die Ausführung einer Oxydation beschreiben, bei der die Amidoorcinlösung 2 Mol. Alkali enthielt.

60 gr Amidoorcin wurden in einem Rundkolben in 600 gr Wasser gelöst und eine Lösung von 23 gr NaOH (= 2 Mol.) in Wasser zugegeben und das Ganze durch Eiswasser gekühlt. Der Kolben war mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen. Durch die eine Bohrung ging ein Glasrohr, das bis auf den Boden des Kolbens reichte und mit einer Waschflasche verbunden war, welche Kalilauge enthielt, um die Luft vor Eintritt in die Reaktionsflüssigkeit von Kohlensäure zu befreien. Durch die andere Bohrung führte ein Glasrohr zu einer Waschflasche mit titrierter Salzsäure, um das entweichende Ammoniak zu absorbieren. Diese Waschflasche stand mit einer Saugpumpe in Verbindung. Durch den ganzen Apparat wurde langsam Luft geleitet, so dass man die Gasblasen bequem zählen konnte. Kaum war die Natronlauge zugegeben, so absorbierte die Lösung begierig Sauerstoff und färbte sich

dabei braun. Die Farbe ging durch Braun, Rot, Violett allmählich in Blau über. Sobald keine Vertiefung des Farbentones mehr eintrat, war die Oxydation vollendet. Der Prozess dauerte ca. 5 Wochen. Dann wurde die Salzsäure zurücktitriert. Vorgelegt waren 200 cm^3 einer Salzsäure, die 37,85 HCl im Liter enthielt, also in 200 cm^3 7,57 HCl. Die Titration ergab, dass 5,57 HCl verbraucht waren. Diese entsprechen 2,59 NH_3. Durch eine einfache Rechnung findet man, dass fast genau $^1/_2$ Mol. NH_3 aus 1 Mol. Amidoorcin abgespalten wurde.

Beim Ansäuern der alkalischen, oxydierten Lösung fiel der Farbstoff aus. Soweit ist die Darstellung ganz einfach. Allein das entstandene Farbstoffgemisch hat zwei Eigenschaften, welche das Arbeiten ungemein erschweren und seine Reinigung zu einer zeitraubenden Operation machen. Es sind dies die schon erwähnte Fähigkeit, kolloidale Lösungen zu bilden und vor allem die Zähigkeit, mit der die Farbstoffe anorganische Substanz in beträchtlicher Menge zurückzuhalten vermögen. Die Lackmusfarbstoffe verhalten sich ganz analog. Ein Versuch, durch Dialyse derselben aschefreie Körper zu erhalten, führte nicht zum Ziele. Es wurde daher möglichst lange dekantiert und ausgewaschen. Diese Art der Reinigung geht sehr langsam von statten, da der Farbstoff, wenn der Säuregehalt der Flüssigkeit unter einen bestimmten Wert sinkt, kolloidale Lösungen gibt. Infolgedessen geht beim Filtrieren oder Absaugen eine grosse Menge des Farbstoffes durch die Poren des Filters. Es wurde deshalb immer ziemlich stark angesäuert und solange dekantiert, bis die überstehende Flüssigkeit fast farblos war, darauf abgesaugt und ausgewaschen. Der Niederschlag setzt sich nun auf der Filterplatte sehr fest zusammen und es dauert wochenlang, bis die letzten Reste der Säure ausgewaschen sind. Trotzdem waren die bei allen Versuchen erhaltenen Farbstoffmengen aschehaltig und zwar schwankte der Gehalt zwischen 0,25 und 1,15 %.

Aus 60 gr Amidoorcin wurden auf diese Weise bei verschiedenen Versuchen immer nur 25—28 gr Farbstoff erhalten, alles Andere war beim Dekantiren verloren gegangen.

Um diese Verluste zu vermindern, wurde die dekantierte, hochrote Mutterlauge mit Aether ausgeschüttelt. Es ging wohl etwas Farbstoff in den Aether, allein die Mengen waren zu gering. Beim Eindampfen der Mutterlauge auf dem Wasserbade trat Zersetzung ein, es blieb eine schwarze, kohlige Masse zurück. Unter diesen Umständen wurden die Laugen vernachlässigt. Vielleicht lassen sich die gelösten Farbstoffe durch teilweises Einengen der Laugen und Aussalzen gewinnen.

Das ausgewaschene Farbstoffgemisch wurde dann im Exsiccator vollständig getrocknet, darnach sorgfältig gepulvert und mit ganz absolutem Aether solange extrahiert, bis nichts mehr in Lösung ging. Das Aetherunlösliche wurde dann mit absolutem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Zurückblieb ein in Alkohol unlösliches Produkt. Diese drei Fraktionen wurden nun näher untersucht.

I. Aetherlösliches.

Aus 45 gr Oxydationsprodukt, das mit 3 Mol. NaOH dargestellt war, wurden 0,4 Aetherlösliches erhalten. Es zeigt sich, dass dieser Teil in relativ sehr geringer Menge bei der Oxydation mit 2 Mol. NaOH gebildet wird. Aber deutlich konnte festgestellt werden, dass um so mehr von dem Körper entsteht, je mehr Natronlauge zur Oxydationsflüssigkeit zugesetzt wurde. Diese Erscheinung deutet darauf hin, dass dieser Körper ein Zersetzungsprodukt der andern ist.

In Uebereinstimmung damit steht folgende Thatsache. Wenn man das Alkohollösliche oder auch das Alkoholunlösliche mit NaOH versetzt, so verblasst die blauviolette Farbe mehr und mehr. Schliesslich, wenn man sehr viel

Alkali zugibt, erhält man nach kurzer Zeit eine farblose Lösung. Sehr rasch geht dieser Prozess beim Erwärmen vor sich. Hiebei wird Ammoniak entwickelt. Jedoch konnten die Zersetzungsprodukte noch nicht gefasst werden. Diese Empfindlichkeit erinnert an das Verhalten der Phenoxazinkörper, die ja ebenfalls sehr empfindlich gegen Alkali sind. Dass das Aetherlösliche nichts Einheitliches ist, dafür sprechen die analytischen Resultate. Die bei verschiedenen Oxydationen erhaltenen Mengen zeigen sehr inkonstante Zusammensetzung.

I. 0,1828 Substanz liefern 0,4308 CO_2 und 0,0822 H_2O.

0,1848 Substanz liefern 6,5 cm^3 N bei 21° t und 745 mm Druck.

II. 0,1898 Substanz liefern 0,4130 CO_2 und 0,0740 H_2O.

0,1940 Substanz liefern 5,2 cm^3 N bei 24° t und 735 mm Druck.

Gefunden:

	I.	II.
C	64,28	59,34
H	5,04	4,37
N	3,92	2,9

Zulkowsky und Peters erhielten bei der Oxydation mit Orcin mit NH_3 15% ätherlöslichen Körper, dessen Analysen die Werte

C	69,08	69,07
H	5,01	5,02
N	3,52	3,8

ergeben, woraus sie die Formel $C_{21}H_{19}NO_5$ berechneten. Dieselben geben an, dass man erst dann konstante Analysenzahlen erhalten kann, wenn man das Produkt mehrmals umkrystallisiert. Um unsern Körper mit den von Zulkowsky und Peters identifizieren zu können, genügte die vorhandene Menge nicht.

In seinen Reaktionen stimmt er mit diesem überein. Er löst sich fast nicht in kaltem Wasser, gibt mit heissem Wasser orangegelbe Lösung, deren Farbe mit Alkali in Rotviolett übergeht. In konz. Schwefelsäure löst er sich ebenfalls violett. Beim Reiben wird der Körper stark elektrisch.

II. Alkohollösliches.

Um zu sehen, ob das Alkohollösliche ein einheitlicher Körper oder ein Gemisch von Farbstoffen ist, wurde dasselbe einer sehr eingehenden fraktionierten Trennung durch absoluten Alkohol unterworfen.

Der in Aether unlösliche Teil des Oxydationsproduktes wurde verschiedene Male mit je 500 cm^3 ganz absoluten Alkohols ausgekocht. Beim Erkalten schieden sich aus dem 1. Auszuge 1,2 gr eines grünlich, metallglänzenden Körpers aus (Ia), aus dem 2. Auszuge 0,08 (IIa). Das Filtrat von Ia und IIa wurde zur Hälfte eingeengt, wodurch neue Mengen des Körpers ausfielen Ib (3,4) und IIb (0,3). Beim weiteren Einengen wurden Ic (1,3) und IIc (0,2) erhalten und nun das ganze Filtrat zur Trockne verdampft. Zurückblieben Id (10,9) und IId (2,8). Eine 3. Extraktion ergab 2,2 und eine 4. 1,55 Farbstoff. Der Rückstand wurde im Soxletschen Extrationsapparat solange ausgezogen, bis der Alkohol eine blassrosa Färbung kaum mehr erkennen liess. Dies dauerte ca. 4 Wochen. Hiebei wurden noch 3 gr Farbstoff erhalten.

Schon die Farbe der alkalischen Lösungen des in Alkohol leicht und schwer löslichen zeigt, dass die Produkte verschieden sind. Dies wird nun auch die Analysen bestätigt.

1. Das in Alkohol leicht Lösliche.

Zur Untersuchung gelangte nun zuerst Id, da dasselbe in grösserer Menge vorlag und daher gestattete, eine grössere Reihe von Resultaten aufzustellen.

I. 0,2284 Substanz liefern 0,5100 CO_2 und 0,0823 H_2O,

0,2160 Substanz liefern 5,4 ccm³ N bei 16° t u. 741 mm Druck.

II. 0,2657 Substanz liefern 0,5903 CO_2 und 0,1210 H_2O,

0,2545 Substanz liefern 5,6 cm³ N bei 17° t u. 742 mm Druck.

III. 0,2495 Substanz liefern 0,5710 CO_2 und 0,1030 H_2O,

0,4198 Substanz liefern 10,2 cm³ N bei 18° t u. 729 mm Druck.

IV. 0,2035 Substanz liefern 0,4690 CO_2 und 0,0848 H_2O.

Gefunden:

C	60,9	60,57	62,4	62,85
H	4,04	5,1	4,63	4,67
N	2,84	2,5	2,69.	

Die Anreicherung des Körpers an Kohlenstoff ist unverkennbar. Dies lässt sich nur durch allmählichen Wasserverlust erklären, da der Körper im Exiccator über Schwefelsäure aufbewahrt wurde.

Eine Annahme, welche auch durch die Thatsache bestätigt wurde, dass 2 Portionen der Substanz, von denen die eine längere, die andere kürzere Zeit im Exsiccator stand, beim Trocknen bei 100° bis zum konstanten Gewicht (ca. 6 Stunden) 5 resp. 13 % an Gewicht verloren.

Die Ergebnisse ihrer Analysen sind:

I. 0,2262 Substanz liefern 0,5280 CO_2 und 0,0997 H_2O,

0,2407 Substanz liefern 5,2 cm³ N bei 20 t und 743 mm Druck.

II. 0,2570 Substanz liefern 0,5930 CO_2 und 0,1075 H_2O,

0,2838 Substanz liefern 7 cm^3 N bei 20° t und 742 mm Druck.

III. 0,2080 Substanz liefern 0,4816 CO_2 und 0,0865 H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	63,66	62,93	63,15
H	4,94	4,8	4,66
N	2,41	2,75.	

Dieses auch nach dem Trocknen in Alkohol lösliche Produkt bildet kantharidenglänzende, krümmelige Massen. Es ist unlöslich in kaltem Wasser. Beim Erhitzen sieht man deutlich wie der Alkaligehalt des Glases lösend einwirkt. In Alkali, selbst Soda, ist es leicht löslich. Die Farbe der Lösung ist blau mit Stich ins Violette. In Alkohol löst es sich leicht braunrot, schwerer in Essigsäure und conc. Salzsäure tiefdunkelrot. Ungemein gross ist seine Färbekraft. So ist seine alkalische Lösung 1 : 500000 selbst in dünner Schicht (Reagensrohr) noch rein blau gefärbt. Ferner zeigt es 1 KOH in 3000000 Wasser noch deutlich an.

Da Zulkowsky und Peters ihr Orcëin aus der alkoholischen Lösung krystallisiert erhalten haben, wurde nach derselben Methode versucht, den Farbstoff aus Alkohol und auch aus Salzsäure umzukrystallisieren. Die Erscheinung des Umkrystallisierens trat wohl auf, indem sich beim Erkalten Farbstoff ausschied. Im besten Falle wurde der Körper in korallenförmig aneinandergereihten Aggregaten erhalten. Bei 300facher Vergrösserung waren keine Krystalle zu erkennen.

Das Spektrum der alkoholischen oder Eisessiglösung zeigt ein Absorbtionsband, das mit einem Maximum in Orange einsetzt und allmählig bei Indigo verschwindet.

Das Spektrum der alkalischen Lösung ist dem Spektrum des Lakmus sehr ähnlich, nur ist der Schatten nicht so breit. Orange, Gelb und ein Teil des Grün werden ausgelöscht. Das Maximum liegt ebenfalls in Orange.

Die ammoniakalische Lösung des Farbstoffes wird von Zinkstaub leicht reduziert, ebenso die alkoholische von Zinn und alkoholischer Salzsäure. Diese Flüssigkeiten oxydieren sich jedoch sofort wieder an der Luft unter Regeneration des Farbstoffes

Mit der 90 fachen Menge Essigsäureanhydrid im Oelbad 3 Stunden auf 140° erhitzt, entsteht ein Acetylderivat, das von Soda selbst beim Kochen nicht angegriffen wird. Bei Zusatz von NaOH, besonders in der Wärme, tritt wieder Blaufärbung ein.

2. Das in Alkohol schwer Lösliche.

Während nun der in Alkohol leicht löslichste Teil aschefrei war, enthielt der in Alkohol schwer löslichste 0,6% Asche. Durch Auflösen in Soda, Fällen mit verdünnter Schwefelsäure und wochenlanges Auswaschen fiel der Aschengehalt auf 0,54%, also eine ganz minimale Abnahme.

Es wurde deshalb ohne weiteres analysiert und auch konstante Werte erhalten.

I. 0,2326 Substanz liefern 0,5592 CO_2 und 0,1092 H_2O,

0,1872 Substanz liefern 5,8 cm^3 N bei 25° t und 740,5 mm Druck.

II. 0,0970 Substanz liefern 0,2330 CO_2 und 0,0468 H_2O,

0,1244 Substanz liefern 4 cm^3 N bei 24° t und 741 mm Druck.

	Gefunden:			
	ohne Abzug der Asche		nach Abzug der Asche	
C	65,57	65,51	65,94	65,85
H	5,26	5,4	5,29	5,43
N	3,36	3,5	3,38	3,53

Diese Zahlen würden ziemlich nahe auf die Formel $C_{21}H_{21}NO_6$ stimmen. Dieselbe verlangt C 65,7 H 5,5 N 3,7. Darnach würde sich dieser Farbstoff durch ein Plus von 1 Mol. H_2O von dem gelben Orcinfarbstoffe Zulkowskys und Peters unterscheiden.

Bei dieser bedeutenden Zunahme von C, H und N gegenüber dem in Alkohol leicht Löslichen, ist es unmöglich, dass das Alkohol leicht und Alkohol schwer Lösliche identisch sind.

Liebermann hat nun bei der Einwirkung von NH_3 und Luft auf Orcin ebenfalls 2 Farbstoffe erhalten, die sich untereinander wesentlich durch den Stickstoffgehalt, ihre Löslichkeit in Alkohol und Ammoniak und durch die Farbe ihrer alkalischen Lösungen unterscheiden.

Aus den Analysen und der Darstellung der von mir untersuchten Farbstoffe geht hervor, dass die Verhältnisse in den beiden ersten Punkten dieselben sind. Jedoch konnte eine verschiedene Löslichkeit in ammoniakalischem Wasser nicht beobachtet werden. Möglicherweise lag dies an der Konzentration der verwendeten Ammoniaklösung. Liebermann hat die Konzentration nicht angegeben. Ich habe meine Versuche mit 1% Lösung ausgeführt und sonst die Konzentration nicht variiert. Vergleichende Versuche konnten noch nicht angestellt werden, da die Liebermannschen Farbstoffe nicht zur Verfügung standen. Was die Farbe der alkalischen Lösungen betrifft, so sind bei den vorliegenden Farbstoffen die Beobachtungen dieselben wie bei Liebermanns Körpern. Die Lösungen des in Alkohol leicht Löslichen sind rotviolett, diejenigen des schwer Löslichen blauviolett.

3. Kondensation von Amidoorcin und Nitrosoorcin.

Werden 1 Mol. Amidoorcin und 1 Mol. Nitrosoorcin mit 5 Mol. Eisessig auf dem Wasserbade unter Rückfluss erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit zusehends dunkler,

bis sie fast braunschwarz erscheint. Das Erhitzen wird ca. 2 Stunden fortgesetzt. Es scheidet sich ein braunroter Niederschlag in ziemlicher Menge aus, der abgesaugt und ausgewaschen wird. Derselbe ist amorph, in Alkohol löslich, naturgemäss aber aschefrei.

In seinen äusseren Eigenschaften ist er dem Oxydationsprodukt aus Amidoorcin ungemein ähnlich. Seine alkalische Lösung ist wie beim Alkohol schwer löslichen blauviolett, beim Ansäuern schlägt sie in Rot um unter Abscheidung eines Niederschlages. Er ist sehr empfindlich gegen Alkali, so kann auch sein Benzoylderivat nur in Sodalösung dargestellt werden.

Analysen:

I. 0,2364 Substanz liefern 0,5618 CO_2 und 0,0952 H_2O.

0,2876 Substanz liefern 13,9 cm^3 N bei 19° t und 743 mm Druck.

II. 0,2162 Substanz liefern 0,5110 CO_2 und 0,0798 H_2O,

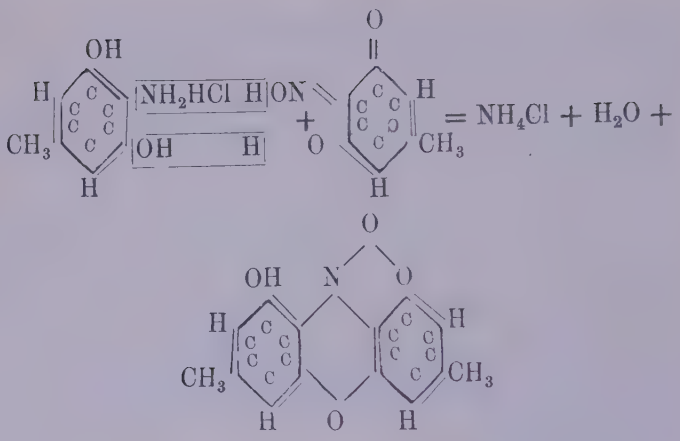
0,2404 Substanz liefern 12,6 cm^3 N bei 20° t und 741 mm Druck.

Gefunden:

	I.	II.
C	64,81	64,46
H	4,51	4,14
N	5,43	5,77.

Die aus diesen Analysen berechneten Prozentzahlen stimmen sehr nahe überein mit den aus der Formel $C_{14}H_{11}NO_4$ sich ergebenden.

Dieselbe verlangt C 65,37, H 4,28, N 5,45. Es könnte dies ein Phenoxazinderivat sein, das sich folgendermassen gebildet hat.



III. Alkoholunlösliches.

Hand in Hand mit den Untersuchungen dieses Produktes gingen solche von Azolitmin und Lackmus.

16 gr des Oxydationsproduktes waren in Alkohol unlöslich. Dieselben enthielten 4,07 % Asche. Um diese anorganische Substanz zu entfernen, wurde ein Teil des Farbstoffes einige Tage im Soxletschen Apparat mit Wasser extrahiert. Darnach war der Aschengehalt auf 3,5 % gesunken.

Da bei so geringer Abnahme nicht anzunehmen war, dass auf diese Weise sich die Asche vollständig entfernen lasse, wurde der Körper in Soda gelöst, mit der gerade genügenden Menge Schwefelsäure gefällt und ausgewaschen.

Eine Aschenbestimmung ergab, dass noch 3,36 % Asche vorhanden waren.

Analyse:

0,2328 Substanz liefern 0,5372 CO_2 und 0,0842 H_2O,

0,2430 Substanz liefern 10,4 cm^3 N bei 26° t und 745 mm Druck.

Gefunden:

ohne Abzug der Asche	nach Abzug der Asche
C 62,92	65,12
H 4,06	4,19
N 4,65	4,81

Da der Körper in allen gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln unlöslich war, wurde versucht, ihn zu benzoylieren. Zur Darstellung des Benzoylderivates wurden 3 gr in Soda gelöst (keine NaOH!), die Lösung filtriert und unter häufigem Schütteln mit Benzoylchlorid versetzt.

Die anfangs blaue Lösung geht allmählich in schmutzig braun über unter Abscheidung eines Niederschlages (2,3 gr). Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln dieses Produkt umzukrystallisieren, waren erfolglos. Es war nichts Einheitliches zu erhalten.

In alkalischer Lösung weiter zu arbeiten, erschien bei der Unbeständigkeit gegen Alkali nicht ratsam. Es wurde daher versucht, die Reinigung durch Lösen in Alkali und Fällen mit Säure durch eine andere Reinigungsart zu ersetzen. Es zeigt sich, dass der Körper schwach basische Eigenschaften besitzt, indem er sich in konz. Säuren in geringer Menge auflöst und daraus durch viel Wasser wieder ausgefällt wird. In beträchtlicherer Menge war der Körper in absolut alkoholischer Salzsäure löslich. Mit einer Mischung von 1 Teil absolutem Alkohol und 1 Teil mit Salzsäuregas gesättigtem absolutem Alkohol wurde er verschiedene Male ausgekocht, und die Lösung mit viel Wasser versetzt und aufgekocht. Der Farbstoff fällt in feinen Flocken aus.

Nach dem Absitzen wurde dekantiert, der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen. Die Asche beträgt noch 1,9%.

0,2560 Substanz liefern 8,3 cm^3 N bei 19° t und 732 mm Druck.

Gefunden:

ohne Abzug der Asche	mit Abzug der Asche
N 3,58	3,65

Da der Aschengehalt noch ziemlich hoch war, wurde der Körper nochmals mit alkoholischer Salzsäure gelöst und wie erwähnt mit Wasser behandelt.

Letztere Operation wurde noch 2 mal wiederholt, der Niederschlag dann abgesaugt, ausgewaschen und einige Zeit bei 100° getrocknet. Es enthielt jetzt noch 0,58 % Asche!

Es ist bemerkenswert, wie zäh die anorganische Substanz (Na_2SO_4) festgehalten wird. Dasselbe ist doch weder in absolutem Alkohol noch in konz. Salzsäure löslich. Trotz 2maligen Auflösens in alkoholischer Salzsäure und Aufkochens mit einer im Verhältnis zur Substanz kolossalen Menge Wasser ca. 15 Liter, bleibt der Körper immer noch aschehaltig.

Ferner ist in das Molekül noch Cl eingetreten.

I. 0,1814 Substanz liefern 0,4280 CO_2 und 0,0752 H_2O,

0,1306 Substanz liefern 4,8 cm^3 N bei 15° t und 736 mm Druck,

0,1680 Substanz liefern 0,0142 Ag Cl.

II. 0,1486 Substanz liefern 0,3494 CO_2 und 0,0616 H_2O,

Gefunden (ohne Abzug der Asche):

	I.	II.
C	64,14	64,35
H	4,65	4,65
N	4,16	
Cl	2,09	

Käufliches Azolitmin und Lackmusextrakt wurden genau nach demselben Verfahren mit alkoholischer Salzsäure behandelt.

Analysen des aus Azolitmin erhaltenen Farbstoffes:

I. 0,1814 Substanz liefern 0,4226 CO_2 und 0,1048 H_2O,

0,2038 Substanz liefern 3,7 cm^3 N bei 19° t und 734,5 mm Druck.

II. 0,1966 Substanz liefern 0,4600 CO_2 und 0,1166 H_2O.

0,2056 Substanz liefern 3,5 cm^3 N bei 20° t und 738 mm Druck.

III. 0,1804 Substanz liefern 0,4200 CO_2 und 0,1032 H_2O.

Gefunden:

	I.	II.	III.
C	63,54	63,82	63,5
H	6,48	6,68	6,4
N	2,03	1,94	

Eine Chlorbestimmung verunglückte und konnte aus Mangel an Substanz, deren Herstellung ja so zeitraubend ist, nicht wiederholt werden.

Analysen des aus Lackmusextrakt erhaltenen Farbstoffes:

I. 0,1690 Substanz liefern 0,4002 CO_2 und 0,0940 H_2O,

0,2068 Substanz liefern 7,2 cm^3 N bei 20° t und 727 mm Druck.

0,0176 Substanz liefern 0,002 Ag Cl,

II. 0,1826 Substanz liefern 0,4342 CO_2 und 0,1056 H_2O,

Gefunden:

	I.	II.
C	64,58	64,85
H	6,24	6,45
N	3,8	
Cl	2,8	

Vergleicht man die Analysen von Azolitmin und Lackmusextrakt miteinander, so fällt vor allem auf, dass der Stickstoffgehalt beim Azolitmin fast um die Hälfte geringer ist.

Auch eine Abnahme von Kohlenstoff um 1 % ist zu konstatieren. Dieser Verlust an Stickstoff beweist un-

zweifelhaft, dass Azolitmin bereits ein Zersetzungsprodukt des Lackmus ist. Möglicherweise wird der Lackmus zur Darstellung des Azolitmins mit starken Basen behandelt. Es wurde früher schon darauf hingewiesen, dass diese Farbstoffe gegen Laugen ungemein empfindlich sind und damit NH_3 entbinden. Beim Behandeln von Azolitmin oder Lackmus mit Natronlauge, besonders in der Wärme, entweichen Ströme von Ammoniak, indem Entfärbung eintritt. Ich glaube deshalb auch, dass die Resultate der Analysen des Azolitmins hier ausser Betracht bleiben müssen.

Ein Vergleich der Analysen des mit alkoholischer Salzsäure gereinigten Alkoholunlöslichen und des in gleicher Weise behandelten natürlichen Lackmusextraktes ergibt nun, dass dieselben im C- und N-Gehalte nahezu übereinstimmen. Jedoch enthält der natürliche 1,5% H mehr als der künstliche. Dieser Unterschied kann durch die Herstellung des Lackmusextraktes bedingt sein oder auch dadurch, dass der künstliche Farbstoff einige Zeit bei 100° getrocknet worden war. Um dies zu entscheiden, wurde nach folgendem Verfahren ein ganz reiner Lackmusfarbstoff dargestellt.

Käuflicher Lackmus wird fein gepulvert und so lange mit absolutem Alkohol behandelt, bis nichts mehr in Lösung geht. 55 gr des Rückstandes werden mit der 20-fachen Menge Wasser übergossen, schwach erwärmt und zwei Tage stehen gelassen. Die blaue Flüssigkeit wurde dekantiert und filtriert. Das Filtrat wird in einem geräumigen Kolben auf 40° erwärmt und vorsichtig angesäuert. Unter lebhaftem Aufbrausen schlägt die Farbe der Lösung in Rot um. Das Ganze wird auf 3 Liter verdünnt und aufgekocht. Der Farbstoff fällt in Flocken aus, die sich gut absetzen. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen und das Aufkochen mit Wasser und Dekantieren noch zweimal wiederholt. Der Niederschlag wird abgesaugt und getrocknet. Das so erhaltene Lackmusextrakt (4,8 gr)

wird nun mit absolutem Alkohol ausgekocht, bis der Alkohol nur noch ganz schwach gefärbt ist.

Der Rückstand wird mit absolut alkoholischer Salzsäure behandelt und weiter genau so verfahren wie beim Alkoholunlöslichen angegeben ist. Auf diese Weise wurden 0,4 Substanz erhalten. Vor der Analyse wurde dieselbe fünfzehn Minuten bei 100° getrocknet.

0,1198 Substanz liefern 0,2852 CO_2 und 0,0644 H_2O.

Gefunden:

C	64,93
H	6,02

Bei wenig steigendem C-Gehalte lässt sich also eine deutliche Abnahme an Wasserstoff feststellen. Die Differenz des H-Gehaltes erklärt sich nun dadurch, dass beide Körper verschieden lange Zeit getrocknet wurden. Da mit einer Abnahme des Wasserstoffes eine Zunahme an Kohlenstoff stattfinden müsste, so lässt sich aus diesen Analysen die Identität des alkoholunlöslichen Oxydationsproduktes und des Lackmus nicht vollkommen einwandsfrei erweisen. Dass diese beiden Verbindungen sich chemisch sehr nahe stehen, das geht ausser aus den Farbenreaktionen gegen Säure und Alkali aus dem Verhalten gegen absolut alkoholische Salzsäure und folgenden Versuchen hervor.

Ihre Acetyl- und Benzoyl-Derivate wurden dargestellt. Die ersteren sind rostbraune, die letzteren braungelbe Niederschläge. Sie werden beim Kochen mit Wasser oder Sodalösung nicht zersetzt, wohl aber von Natronlauge. Krystallisationsversuche führten zu keinem Resultate.

Ferner wurden die Spektra beider Farbstoffe untersucht. Je 0,0106 wurden in Soda gelöst und auf 100 cm^3 verdünnt. Dabei fällt auf, dass die Färbekraft des künstlichen Farbstoffes eine viel grössere ist, wie die des natürlichen. Es muss fast auf das Doppelte verdünnt werden, bis die Tinktion dieselbe ist. Beide Spektra zeigen ein

breites Absorptionsband von Orange bis Grün. Beim Spektrum der Lösung des natürlichen Lackmus setzt der Schatten mit einem Maximum in Orange ein und fällt allmählich nach Grün ab. Beim Spektrum der unverdünnten Lösung des künstlichen Farbstoffes verdichtet sich der Schatten von Rot bis Orange sehr rasch und erreicht dort das Maximum. Im Grün verschwindet der Absorptionsstreifen. Beim Verdünnen der Lösung auf das Doppelte sind beide Spektra fast vollkommen gleich, nur das des künstlichen Farbstoffes erscheint reiner, die Farben leuchtender. Werden beide Farbstofflösungen mit NaOH behandelt, so zeigen ihre Spektra dieselben Erscheinungen. Der Absorptionsstreifen verschwindet allmählich von Grün nach Orange zu. Der Schatten in Orange ist am beständigsten.

Trotzdem der Lackmusfarbstoff und das Alkoholunlösliche des Oxydationsproduktes von Amidoorcin im allgemeinen übereinstimmen, wie zur Genüge aus dem gesamten analytischen Material und allen Reaktionen und Versuchen hervorgeht, so haben sich doch bei der Elementar- und Spektralanalyse Unterschiede ergeben, welche darauf hinweisen, dass beide Körper nicht vollständig gleich sind.

Eine Molekularformel für diese Körper aufzustellen, ist nicht möglich. Aus allem geht hervor, dass sie keine einfache Zusammensetzung haben können, sondern ähnlich den Eiweisskörpern hochmolekulare Gebilde sein müssen. Sie sind amorph, bilden leicht kolloidale Lösungen, selbst in ihren Verbindungen mit Schwermetallen, halten ungemein zäh anorganische Substanz zurück, schmelzen nicht, sondern verkohlen allmählich im Schmelzpunktröhrchen. Es tritt Chlor in ihr Molekül ein, ohne dass die Farbenreaktionen merklich beeinflusst werden, ebensowenig Einfluss hat der Verlust von Wasser und Stickstoff, wie man am Azolitmin sieht.

Wie die Eiweisskörper werden sie durch Säuren gefällt und verbinden sich mit Säuren und Basen. Ferner bilden sie, wie es scheint, einen Nährboden für Schimmelpilze. Vom Lackmus ist schon lange bekannt, dass seine Lösung gern schimmelt.

Auch der künstliche Farbstoff schimmelt, wenn seine schwach angesäuerte Lösung längere Zeit an der Luft steht.

B.

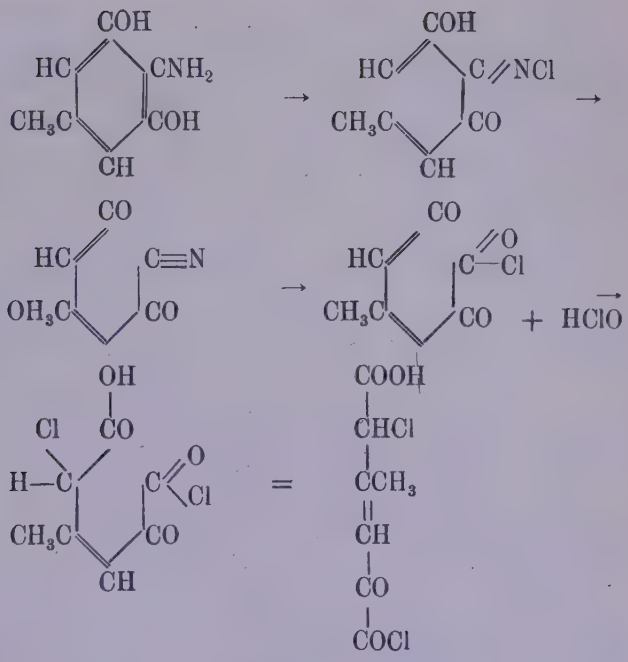
In saurer Lösung.

Einwirkung von unterchloriger Säure auf β-Amidoorcin.

Gibt man konzentrierte Chlorkalklösung zu einer Aufschlämmung von Amidoorcin in konz. Salzsäure, so erwärmt sich die Flüssigkeit und färbt sich dunkelbraun. Bei weiterem Zusatze von Chlorkalklösung wird die Farbe immer heller und schlägt plötzlich in Gelb um. Gleich darauf scheiden sich feine Nadeln aus, von denen später die Rede sein wird. Dieselben entstehen nur in geringer Menge.

Das Hauptprodukt lässt sich der Reaktionsflüssigkeit mit Aether entziehen als ein gelbes Oel, das bald erstarrt. Diese erstarrte Masse wird aus Benzol umkrystallisiert. Es scheiden sich weisse, länglich rechteckige Krystalle aus, die bei 110° sintern und bei 117° schmelzen. Beim Stehen an der Luft färbt sich der Körper dunkler. Er hat saure Eigenschaften und löst sich in Soda unter CO_2-Entwickelung. Er zersetzt sich sehr leicht. An der Luft schon, sofort aber beim Erwärmen seiner Lösungen entweicht ein Gas, das die Schleimhäute heftig angreift. Seine Analysen ergaben Zahlen, welche auf die Formel $C_7H_6Cl_2O_4$ stimmen.

Zu einer Formel von dieser Art gelangt man, wenn man sich die Einwirkung von unterchloriger Säure auf Amidoorcin in folgender Weise vorstellt:



Mit dieser Formel stimmen ausser den aus den Analysen erhaltenen Werten auch die Eigenschaften des Körpers, als einer ungesättigten Ketosäure überein.

1. Er hat ungesättigten Charakter. Bromwasser und Permanganat werden davon entfärbt. Ein Versuch, mit Permanganat zu titrieren, um die Zahl der doppelten Bindungen festzustellen, war ergebnislos. Nachdem die zur Oxydation von drei doppelten Bindungen notwendige Menge Permanganat zugesetzt war, trat immer noch Entfärbung ein. Offenbar wird der Körper vollständig oxydiert.

2. Er ist eine Säure und zwar eine ziemlich starke Säure, die Soda zersetzt. Um die Basizität des Körpers festzustellen, wurde mit Sodalösung (Methylorange als Indikator) titriert. Der Endpunkt war nicht festzustellen. Nach Zusatz von 1 Mol. Na_2CO_3 trat nach kurzer Zeit immer wieder Rotfärbung auf.

3. Dass der Körper ein Säurechlorid ist, wird dadurch wahrscheinlich, dass er von Soda in der Kälte nicht zersetzt wird, wohl aber von NaOH und NH_3. Es wurde nachgewiesen, dass nach Behandlung mit Soda, Ansäuern und Ausäthern derselbe Körper zurückerhalten wird, nach dem Lösen in NaOH aber ein Körper, der einen höheren Schmelzpunkt hat. Trägt man den Körper in NH_3 ein, so findet heftiges Aufzischen statt. Es ist, auch beim Arbeiten in der Kälte, relativ nur sehr wenig eines Reaktionsproduktes zu fassen. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Lösung des Körpers wird CO_2 entwickelt.

4. Die Lösung des Körpers in NaOH entwickelt beim Ansäuern ebenfalls CO_2, eine Eigenschaft, welche auf eine Ketosäure schliessen lässt. Beim Ausäthern der sauern Lösung bekommt man ein öliges Produkt, das erst nach wochenlangem Stehen auf Eis teilweise erstarrt.

Bei Einwirkung von Natriumalkoholat, Brom, Anilin, Phenylhydrazin, bei der Reduktion mit Jodwasserstoff oder Zinkstaub in essigsaurer Lösung werden immer nur schmierige, harzige Produkte erhalten.

Die definitive Aufklärung des Körpers muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, einesteils weil bei der Sommertemperatur krystallisierte Umsetzungsprodukte nicht in ausreichender Menge zu erhalten waren, anderenteils weil der Körper sich unter den Händen zersetzt und das dabei entwickelte Gas die Augen heftig angreift.

Neben diesen Körper entsteht noch ein zweiter in geringerer Menge. Derselbe scheidet sich, wie erwähnt, gleich nach dem Zusatz der nötigen Menge Chlorkalklösung ab. Reichlicher erhält man ihn beim Sättigen einer salzsauren Amidoorcinlösung mit Chlor. Dieser Körper zeigt nach den Analysen die Zusammensetzung $C_7H_7Cl_3O_4$. Er fängt bei 97° an zu schmelzen. Ausser dem Schmelzpunkte unterscheidet er sich von dem bei 117° schmelzen-

den Körper durch seine Unlöslichkeit in kaltem Wasser. Beim Behandeln mit warmen Wasser löst er sich, indem unter lebhaftem Aufbrausen ein stechendriechendes Gas entwickelt wird. Dieser Körper ist noch viel weniger stabil wie der zuerst beschriebene. Seine Aufklärung muss aus den obenerwähnten Gründen ebenfalls späteren Untersuchungen vorbehalten werden.

Interessant ist ferner, dass bei Einwirkung von unterchloriger Säure auf Methylamidoorcin genau dieselben Körper entstehen. Es wird also die CH_3 Gruppe abgespalten.

Experimenteller Teil.

5 gr Amidoorcin werden fein gepulvert und mit 50 gr konz. Salzsäure aufgeschlämmt. Dazu gibt man allmählich in kleinen Portionen konz. Chlorkalklösung und zwar so, dass jede Temperaturerhöhung vermieden wird. Es bilden sich sonst ölige, harzige Produkte, welche die Reinigung des bei 117° schmelzenden Körpers sehr erschweren.

Die Reaktion ist beendet, wenn die Farbe der Flüssigkeit im Reagenzrohr auf Zusatz von Chlorkalklösung keine Aufhellung mehr zeigt. Bald darauf scheidet sich, wenn mit genügend konzentrierter Chlorkalklösung gearbeitet worden war, der Körper vom S. P. 97° aus. Er wird aus Benzol umkrystallisiert

Analyse:

I. 0,1954 Substanz liefern 0,3156 AgCl,

0,2028 Substanz liefern 0,2370 CO_2 und 0,0490 H_2O.

II. 0,2124 Substanz liefern 0,3470 AgCl,

0,1752 Substanz liefern 0,2038 CO_2 und 0,0440 H_2O.

III. 0,1240 Substanz liefern 0,1438 CO_2 und 0,0342 H_2O.

Gefunden:			Berechnet für:
I.	II.	III.	$C_7H_7Cl_3O_4$
Cl 40,09	40,4	—	40,61
C 31,87	31,73	31,63	32,14
H 2,79	2,8	3,09	2,7

Es ist leicht löslich in Aether und Benzol, schwerer in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, in heissem unter Zersetzung.

In Soda löst er sich mit roter Farbe, beim Erhitzen tritt Braunfärbung ein. Die ammoniakalische Lösung ist ebenfalls rot, die Farbe aber ist beim Erhitzen beständig.

Durch Ausäthern des Filtrates vom Körper mit S. P. 97° wird ein hellgelbes Oel erhalten, das nach eintägigem Stehen erstarrt. Bei schlecht geleiteter Operation ist das Oel braun bis schwarz und erstarrt dann nur teilweise. Der feste Körper muss dann vom Oel durch scharfes Absaugen getrennt werden. Es wird aus Benzolligroin bis zum konstanten Schmelzpunkt (117°) umkrystallisiert.

Analyse:

I. 0,1590 Substanz liefern 0,2022 Ag Cl,

0,1770 Substanz liefern 0,2462 CO_2 und 0,0504 H_2O.

II. 0,1776 Substanz liefern 0,2446 CO_2 und 0,0474 H_2O.

Gefunden:		Berechnet für:
I.	II.	$C_7H_6Cl_2O_4$
Cl 31,44	—	31,55
C 37,94	37,56	37,33
H 3,19	2,99	2,66

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwerer in Ligroin, auch in kaltem Wasser löst er sich, beim Erwärmen wird ein stechend riechendes Gas entwickelt. Während aber hier die Gasentwickelung ruhig verläuft, ist sie beim Körper vom S. P. 97° mit einem lebhaften Aufsieden verbunden. In Alkali löst er sich auf unter Braunfärbung.

Vorstehende Arbeit wurde im chem. Laboratorium der kgl. bayer. Universität Erlangen auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich ausgeführt.

Es sei mir gestattet, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung bei Ausführung vorliegender Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Friedrich Wilhelm Meyer, protestantischer Konfession, geboren am 28. Februar 1875 zu Kaiserslautern als Sohn des Eisenbahnbeamten Karl Meyer und dessen Frau Helene, geb. Foeck, besuchte von 1881 bis 1884 die Volksschule und von 1884 bis 1892 das Gymnasium in Kaiserslautern. Dann widmete sich derselbe dem Apothekerberufe. Er trat am 1. Februar 1892 in der Löwenapotheke in Kaiserslautern als Apothekerlehrling ein, unterzog sich im März 1895 der Gehilfenprüfung in Darmstadt, konditionierte darauf in Erlangen, Viersen (Rheinl.), Kreuznach und bezog im Sommersemester 1898 die Universität Erlangen. Zu Beginn des Wintersemesters 1899 bestand er daselbst das pharmazeutische Staatsexamen, studierte dann Chemie weiter und machte im Mai 1901 das Verbandsexamen.